

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-504159  
(P2001-504159A)

(43) 公表日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	
C 0 7 C 49/12		C 0 7 C 49/12	
	49/167		49/167
C 0 7 F 17/02		C 0 7 F 17/02	
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-504530  
(86) (22) 出願日 平成9年6月27日 (1997.6.27)  
(85) 翻訳文提出日 平成10年12月28日 (1998.12.28)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 1 2 7 6 2  
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 0 0 4 3 2  
(87) 国際公開日 平成10年1月8日 (1998.1.8)  
(31) 優先権主張番号 6 7 3 , 3 7 2  
(32) 優先日 平成8年6月28日 (1996.6.28)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,  
D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L  
U , M C , N L , P T , S E ) , J P , K R

(71) 出願人 アドバンスド テクノロジー マテリアル  
ズ, インク.  
アメリカ合衆国, コネティカット州  
06810, ダンバリー, コマース ドライブ  
7  
(72) 発明者 バウム, トーマス, エイチ.  
アメリカ合衆国, コネティカット州  
06812, ニュー フェアフィールド, ハン  
ドル レーン 2  
(74) 代理人 弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白金の化学蒸着のための白金ソース組成物

(57) 【要約】

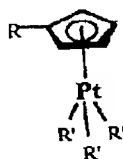
白金ソース試薬液体溶液であって、(i) (A) (I) 式の  $RC_nPt(IV)R'_3$  化合物において、R は水素、メチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択され、R' は各々独立にメチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される  $RC_nPt(IV)R'_3$  化合物、並びに (B) (II) 式の  $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$  において、R'' は各々独立にメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロ*n*-プロピルからなる群より選択される  $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$  という、上記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース試薬液体溶液と、(i) 1) そのための溶媒とを備える、白金ソース試薬液体溶液。本発明による白金ソース試薬液体溶液は、ソース試薬液体溶液を揮発させて得られた蒸気をCVD反応器に輸送し白金をCVD反応器中に置いた基板上に堆積するよう

にした液体デリバリー装置を含む化学蒸着プロセス方式に容易に採用される。

## 【特許請求の範囲】

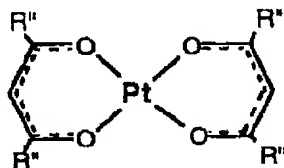
1. (i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $\text{RCpPt(IV)R}'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表される $\text{Pt}(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液。

2. 前記溶媒が、炭化水素、エーテル類、アルコール類及びエステル類からなる群より選択される1またはそれ以上の溶媒種を含む請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

3. 前記白金ソース化合物が、白金(II)ビス(β-ジケトネート)及び白金(IV)(シクロペンタジエニル)テトラキスからなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

4. 前記溶媒が、*n*-ブチルアセテート、テトラグリム、イソプロパノール、テトラ

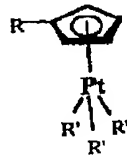
ヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタンからなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

5. 前記溶媒が、

- (i) *n*-ブチルアセテート及びテトラグリムの混合物
- (ii) テトラヒドロフラン及びテトラグリムの混合物
- (iii) *n*-ブチルアセテート及びイソプロパノールの混合物
- (iv) テトラヒドロフラン、イソプロパノール及びテトラグリムの混合物並びに
- (v) *n*-オクタン。

からなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

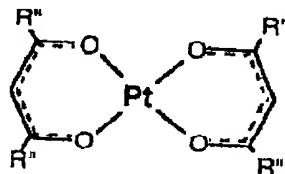
6. 前記白金ソース化合物が、次式：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)

で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物から選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

7. 前記白金ソース化合物が、次式：



(式中、R'' は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される) で表されるPt( $\beta$ -ジケトネート)<sub>2</sub>から選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

8. 前記白金ソース化合物が、

(i)白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト);

(ii)白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト);及び

(iii)白金(IV)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル

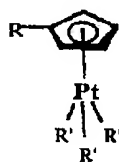
からなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

9. 前記白金ソース化合物が、白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)であり、前記溶媒が、n-ブチルアセテート、テトラグリム、テトラヒドロフラン及びイソプロパノールからなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

10. 前記白金ソース化合物が、白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)であり、前記溶媒が、n-オクタンである請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

11. 前記白金ソース化合物が、Pt(IV)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル)であり、前記溶媒が、テトラグリム、テトラヒドロフラン及びイソプロパノールからなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

12. 前記白金ソース化合物が、次式：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R' は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチ

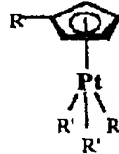
ルからなる群より選択される) で表される  $RC_pPt(IV)R'_3$  化合物から選択され、ただし、溶媒がオクタンである場合は、R 及び R' 基の全てがメチル基ではない請求項 1 の白金ソース試薬液体溶液。

1 3. 酸化性ガスの存在下及び還元性ガスの不存在下での白金の化学蒸着により白金電極が形成された強誘電薄膜コンデンサー構造を含む RAM デバイス。

1 4. 前記強誘電薄膜コンデンサー構造が、ストロンチウムビスマスタントル酸塩薄膜を含む請求項 1 3 の DRAM デバイス。

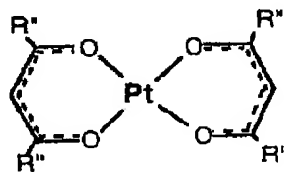
1 5. (a)(i) 下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種類の白金ソース化合物：

(A) 次式で表される  $RC_pPt(IV)R'_3$  化合物：



(式中、R は水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R' は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B) 次式で表される  $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R'' は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロ n-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii) そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供すること；

(b)該白金ソース試薬液体溶液を蒸発させて、白金ソース試薬蒸気を生じさせること；

(c)該白金ソース試薬蒸気を化学蒸着反応器に輸送すること；並びに

(d)該化学蒸着反応器中、それに有効な化学蒸着条件下で、白金ソース試薬蒸気からの白金を基板上に堆積させること

を含む化学蒸着反応器中で基板に白金コーティングを形成するための方法。

16．前記化学蒸着条件が、酸化性ガスの存在を含む請求項15記載の方法。

17．前記酸化性ガスが、酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、酸化窒素( $N_2O$ )またはその混合物からなる群より選択される請求項16記載の方法。

18．前記化学蒸着条件が、還元性ガスの不存在を含む請求項15記載の方法。

19．前記化学蒸着条件が、水素ガスの不存在を含む請求項15記載の方法。

20．前記基板がペロブスカイト酸化物を含み、前記化学蒸着条件が、酸化性ガスの存在と還元性ガスの不存在を含む請求項15記載の方法。

21．前記化学蒸着条件が、還元性ガスの存在を含む請求項15記載の方法。

22．前記還元性ガスが水素である請求項21記載の方法。

23．前記還元性ガスがアンモニアである請求項21記載の方法。

24．前記基板が拡散バリアを含む請求項15記載の方法。

25．前記拡散バリアが、窒化チタン、窒化タンタル、及び窒化タンタルアルミニウムからなる群より選択される材料を含む請求項24記載の方法。

26．白金ソース試薬蒸気からの化学蒸着により基板上に白金または白金含有膜を形成するための方法であって、該化学蒸着が、酸化性ガスの存在下及び水素の不存在下で行われる方法。

27．前記白金ソース試薬蒸気が、有機白金化合物を含む白金ソース試薬液体溶液の蒸発により形成される請求項26記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 白金の化学蒸着のための白金ソース組成物

## 発明の分野

この発明は、白金含有ソース化合物及び鎖体のソース試薬溶液組成物を用いる白金及び白金含有膜の化学蒸着による形成に関する。

## 関連技術の説明

ストロンチウムビスマスタントル酸塩( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_x\text{O}_y$ )のような酸化物組成物により形成された強誘電性薄膜は、ダイナミックRAM(DRAM)デバイスのようなマイクロエレクトロニクスデバイスの製造のためのコンデンサー材料として有用である可能性を有する。

そのような強誘電性膜の堆積形成のための種々の手段及び方法、例えばゾーゲル、スプレー熱分解、エアゾール、及び液体デリバリー(liquid delivery)化学蒸着(CVD)技術が、当該分野において実用化されており、また提案されている。CVDによるアプローチは、高いアスペクト比の性質を効率的にコーティングでき、非平面の表面形状に追従する膜を堆積できるため、特に有利である。

DRAM(並びにFRAM)デバイスの製造においては、デバイスの電極として金属白金(pt)を用いることが多い。CVDによる白金膜を形成すること、並びに製造工程を効率的に統合することが望ましいであろう。

白金膜の小規模の局所化された領域への化学蒸着は、種々の固体プリカーサー、例えばテトラキス(トリフルオロホスフィン)白金、ビス( $\beta$ -ジケトネート)白金、(シクロペンタジエニル)白金トリメチル及び(アルキルシクロペンタジエニル)白金トリメチルを用いて、焦点を合わせたイオンビーム、電子ビームまたはレーザーによる白金プリカーサーの分解により局所化された領域への白金の堆積を誘導することにより、有効に行われてきた。この技術は、例えば白金配線の形成、サブサーフェース(subsurface)チップ欠陥を正すためのマイクロサージェリー(microsurgery)、Tao及びMcInngailisによる米国特許第5,104,684号の「イオンビーム誘導金属堆積」に記載されているようなX線マスクの修理に使用される。通常、そのようなプリカーサー化合物は、揮発性に優れており、続いて行われる蒸着反応器中での化学蒸着のために、慣用のバブラーベースの輸送シス

テム

中、固相から昇華により容易に蒸発させることができる。従って、白金のためのこれらの固体プリカーサーの蒸気を生じさせるためのそのような慣用のバブラーベースの輸送システムの使用は、白金ソース蒸気の下流のCVD反応器への輸送速度の点で充分に有利であることが証明されており、別の輸送技術を積極的に求めることは行われていなかった。

しかしながら、種々の形状の表面を連続的に被覆する広い面積での白金膜が必要とされる時、これらの白金試薬の蒸着反応器への大量輸送は不適當となりうることが示唆されている。例えば、"Chemical Vapor Deposition of Platinum, Palladium and Nickel", Alfred A. Zinn, et al., in the Chemistry of Metal CVD, Toivo T. Kodas and Mark. J. Hampden-Smith, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany and VCH Publishers Inc., New York, p.337に報告されているように、白金の成長速度が遅いことが報告され、反応器へのプリカーサーの不適當な供給となりうる。

従来のCVDベースの白金蒸着方法の技術の例として、1992年7月14日に発行されたRobert F. Hicks等による米国特許第5,130,172号及び1995年4月4日に発行されたHerbert D. Kraesz等による米国特許第5,403,620号に開示されている組成物及びコーティング形成技術が挙げられ、これは、(トリメチル)(シクロペンタジエニル)白金のような有機金属化合物から、水素ガスのような還元性流体の存在下で、基板に白金コーティングを形成することを教示するものである。

通常、CVDプロセスシステムにおけるCVD反応器へのソース試薬蒸気の輸送速度は、そのようなシステムの操作の容易性及び経済性にかなりの影響を及ぼす。そして、CVD反応器への試薬ソース材料の輸送速度を著しく増加させる手段及び方法は、化学蒸着の分野において著しい進歩を意味する。

従って、本発明の目的は、白金ソース材料を化学蒸着プロセスシステムの反応器に輸送するための改良された組成物、手段及び方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、液体デリバリーを介してのより速い膜成長を可能とし、白金電極または他の白金薄膜構造を酸化物基板上に形成する際に高温で(即ち50



0℃以上) コンデンサー“酸化物”に接触する水素の悪影響をなくす、改良された白金CVD方法を提供することにある。これについては、下記においてより完

全に開示する。

本発明の他の目的、特徴及び効果は、下記の開示及び添付の請求の範囲により、より充分に明確となるであろう。

#### 発明の概略

本発明は、組成物の観点において、広くは下記の白金ソース試薬液体溶液に関する。即ち、

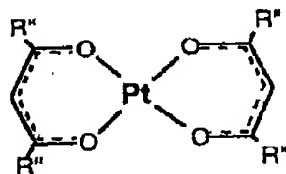
(i) 下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A) 次式で表される  $RC_pPt(IV)R'_3$  化合物：及び



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；

(B) 次式で表される  $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)そのための溶媒

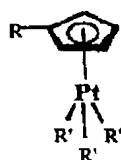
を含む白金ソース試薬液体溶液である。

該溶液における溶媒には、例えば炭化水素、エーテル類、アルコール類及びエステル類からなる群より選択される1またはそれ以上の溶媒種が含まれる。

方法の観点においては、本発明は下記の工程を含む化学蒸着において基板に白金膜を形成するための方法に関する：

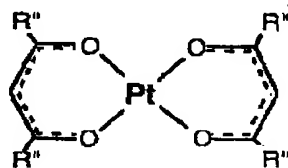
(a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表される $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供すること；

(b)該白金ソース試薬液体溶液を蒸発させて、白金ソース試薬蒸気を生じさせること；

(c)該白金ソース試薬蒸気を化学蒸着反応器に輸送すること；並びに

(d)該化学蒸着反応器中、それに有効な化学蒸着条件下で、白金ソース試薬蒸気からの白金を基板上に堆積させること。

そのような化学蒸着条件は、有利には、また特に基板が酸化ペロブスカイトを

含む場合には、酸化性ガス、例えば酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、酸化窒素( $N_2O$ )またはその混合物が存在することを含む。さもないと、化学蒸着条件は、還元性ガスが白金堆積プロセスに有利であるか、または所期の目的のための方法及び蒸着された白金膜の有効性が損なわれない場合には、還元性ガス、例えば $H_2$ または $NH_3$ が存在することを含むのが有利である。

好ましい観点において、白金ソース試薬の蒸発及び輸送は、下記文献に種々開示されている型の液体デリバリーシステムにより行い得る：米国特許第5,204,314号、及び1994年7月25日に出願された継続中の米国特許出願第08/280,143号、及び1996年7月16日に発行された米国特許第5,536,323号、及びPeter S.Kirlin, Robin L.Binder, Robin A.Gardiner, Peter Van Buskirk, Jiming Zhang, and Gregory Staufの名で、「ソース試薬液体デリバリー装置、及びこれを含むCVDシステム」についての継続中の1995年6月7日に提出された米国特許出願第08/484,025号。これらの開示は全て参考文献として本明細書に含まれる。

以下、本発明の他の観点及び実施態様は、下記の開示及び添付の請求の範囲により、より十分に明確となるであろう。

発明の詳細な説明及びこれを実施するための好ましい態様

本発明は、蒸発して、次段階の白金のCVD反応器中における蒸気相からの堆積のための蒸気相白金ソース材料を提供するソース試薬液体溶液を用いて、白金ソース試薬のCVD反応器への輸送に対して液体デリバリーのアプローチを行うことにより、高レベル、例えば従来のバブラーベースによるCVD反応器への試薬デリバリーに対して、膜成長速度が速い、蒸着基板処理能力及びCVD製品生産能力が高いという点で、10～100倍の改良が得られるという驚くべき予想

外の発見に基づく。

好ましい観点において、本発明の液体デリバリー法は、白金のCVDを行う分野において普及しているアプローチとは逆の方法で行われる。本明細書の発明の背景の欄で既に論じたように、Hicks等の米国特許第5,130,172号及びKraesz等の米国特許第5,403,620号は、水素ガスのような還元性流体の存在下で、(トリメチル)(シクロペンタジエニル)白金のような有機金属化合物から、白金コーティングを基板上に形成することを教示している。

Hicks等の'172特許及びKraesz等の'620特許は、白金膜形成技術の分野の刊行物と共に、高純度白金膜の成長には、水素ガス( $H_2$ )及び形成ガス(ヘリウム、窒素及びアルゴンのような不活性ガス中の $H_2$ )のような還元性ガスが必要であるという“慣用の知識”の合意を提供する。実際には、出願人は、例えば、ペロブスカイト“酸化物”コンデンサー上に白金電極を導くCVD形成における、Hicks等の'172特許及びKraesz等の'620特許の教示による水素の存在とそのペロブスカイトとの反応性が、蒸着されたコンデンサーまたは強誘電性薄膜に実際に有害であり得ることを確認している。

従って、本発明は、液体デリバリーを介してのより速い膜成長を可能とし、従来技術のPt膜形成方法に関する高温で(即ち500℃以上)コンデンサー“酸化物”に接触する水素の悪影響を排除する改良された白金CVD方法を意図するものである。化学蒸着チャンバにおける還元性ガスの存在が、基板及び全工程に有利であるか、少なくとも過度に不利な影響を与えない場合には、還元性ガスを使用してもよい。従って、本発明は、化学蒸着工程における蒸気相組成物が、潜在的に、他の蒸気または気相成分、例えば還元性及び酸化性ガス/蒸気種、及び/またはCVD工程において有利に存在するか、または少なくともPt含有膜材料の堆積における該工程の有効性を排除しない他の種を含んでいてもよいことを意図する。

しかしながら、本発明の好ましい観点においては、ペロブスカイト酸化物成分を含有する基板、またはCVD反応器中の還元性ガスの存在により悪影響を受ける他の基板材料上に白金を堆積させる場合には、CVD工程において酸化性ガス

を使用する。

そのような観点において、本発明は、PtCVD方法において酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、酸化窒素( $N_2O$ )またはその混合物等の酸化性ガスを使用することにより、Hicks等の特許及びKraesz等の特許による現行のPtCVD方法並びにそのような慣用の知識による従来のアプローチを改良する。PtCVD及び電極薄膜形成の間の酸化性ガスの使用は、下記の利点を有するが、これらに限定されることはない。

1. 炭素含有リガンドの酸化及びプリカーサーの副生成物及び溶媒の分解により、高い純度のニアバルク抵抗(near-bulk resistivities)を提供すること。

2. 核の凝集及び定常状態の膜成長の間のPt-ペロブスカイト界面領域の酸化。これにより、複合体酸化物コンデンサー膜の表面は、膜化学量論、静電容量、誘電率、単位面積当たりの静電容量及びデバイスの性能に関して不利になるように損なわれないことが保証される。

3. Pt薄膜は高温で金属層中に容易に酸素を拡散でき、これにより膜中の炭素除去を確実に行うことができ、界面において、下記のパラグラフで述べる問題を未然に防止することができる。

4. 酸素/窒素酸化物の使用により、ペロブスカイトベースの薄膜コンデンサーに液体デリバリー法を介してPt電極の薄膜を成長させる有用な製造スキームが提供される。そのような方法は、DRAMデバイスの製造に非常に適する。

本発明の広範なプラクティスにおいて白金の液体デリバリーCVDに非常に適することが見いだされた白金ソース試薬化合物は、広範にわたる有機白金化合物及び鎖体を含むが、白金(II)ビス( $\beta$ -ジケトネート)及び白金(IV)(シクロペンタジエニル)テトラキスが特に好ましい。本発明においては、これらの白金ソース化合物を適当な濃度で適当な溶媒に溶解させ、ソース試薬化合物溶液を生じさせる。本発明のPtソース化合物の例には、下記のものが含まれる：

(i)Pt(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)；

(ii)Pt(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)；

(iii)Pt(IV)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル；

- (iv)  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  ;  
 (v)  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  ;  
 (vi)  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  ;  
 (vii)  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2 [(\text{CH}_3)\text{NC}]$  ;  
 (viii)  $(\text{COD})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$  ;  
 (ix)  $(\text{COD})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$  ;  
 (x)  $(\text{COD})\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  ;  
 (xi)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{CO})$  ;  
 (xii)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{アリル})$  ;  
 (xiii)  $(\text{acac})\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$  ;

(xiv)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$  ;

(xv)  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$

(式中、acacはアセチルアセトンを表し、 $\text{C}_5\text{H}_5$ は $\eta^5$ -シクロペンタジエニルを表し、 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ は $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニルを表し、CODは1,5-シクロオクタジエンを表し、 $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ は $\eta^1$ -シクロペンタジエニルを表す)。

本発明の広範にわたるプラクティスにおいて有用に使用される可能性のある白金化合物の例には、下記に記載されているものが含まれる：Rand, M.J., J. Electrochem. Soc. 1973, 120, 686; Kumar, R., et al., Polyhedron 1989, 8, 551; Dryden, N.H., et al., Chem. Mater. 1991, 3, 677; Xue, Z., et al., Chem., Mater., 1992, 4, 162; Chen, Y. J., et al., Appln. Phys. Lett. 1988, 53, 1591; Xue, Z., et al., J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8779。

上記の白金ソース試薬化合物は、炭化水素、エーテル、アルコール及びエステル溶媒に非常によく溶解し、本発明の溶液に高濃度で使用され得る。本発明の実施において単独でまたは混合物として有用に使用される可能性のある溶媒種の例には、n-ブチルアセテート、テトラグリム、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等が含まれる。具体的な溶媒組成物種の例をいくつか示す：

(i) n-ブチルアセテート及びテトラグリムの混合物

- (ii) テトラヒドロフラン及びテトラグリムの混合物
- (iii) n-ブチルアセテート及びイソプロパノールの混合物
- (iv) テトラヒドロフラン、イソプロパノール及びテトラグリムの混合物並びに
- (v) n-オクタン。

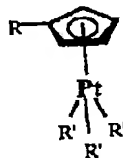
本発明の白金ソース試薬化合物溶液を、高純度白金膜及び導電層の蒸着に対する有用性について調べた。このソース試薬組成物の物理的及び化学的性質並びに本発明の広範にわたる実施において達成される膜は該ソース試薬化合物の分子構造の小さな変化によって劇的に変化し得る。

例えば、(MeCp)PtMe<sub>3</sub>の融点は29～30℃であるのに対し、非メチル化同族体(Cp)PtMe<sub>3</sub>は108℃で溶融する。別の例としては、(MeCp)PtMe<sub>3</sub>におけるメチル基をエチル基に変えると、対応する液体鎖体を得られる。同様に、白金(II)ビス(β

ージケトネート)のフッ素置換により、非常に高められた揮発性を有する低融点鎖体を得られる。これらの誘導体の溶解性は、同族の非フッ素置換白金ソース試薬材料よりも高い。従って、本発明の組成物は、揮発性及び有機媒体中への白金プリカーサーの溶解性を高めることにより白金膜の成長速度が速くなるように容易に調整し得ることが明らかである。

本発明による液体ソース試薬溶液に有用に使用される白金ソース試薬化合物は、下記式で表されるソース化合物を含む：

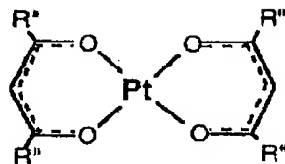
(A)次式で表されるRC<sub>p</sub>Pt(IV)R'<sub>3</sub>化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチル

ルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表されるPt( $\beta$ -ジケトネート)<sub>2</sub>



(式中、R' は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)。

上記本発明の液体溶液組成物は、化学蒸着反応器中、白金ソース試薬液体溶液を蒸発させて、白金ソース試薬蒸気を生じさせ、得られた白金ソース試薬蒸気を化学蒸着反応器へ輸送することにより、基板上への白金コーティングの形成に有利に使用され得る。CVD反応器中、適当な化学蒸着条件下で、白金は、白金ソース試薬蒸気から基板上に堆積する。この条件は、当該分野の技術者により過度

な実験を行うことなく容易に決定され得る。そのような化学蒸着条件は、例えば、酸化性ガスの存在、及び(これは、Hicks等の'172特許及びKraesz等の'620特許の教示とは逆であるが)水素または他の還元性ガスの不存在であり得る。または、上記で論じたように、化学蒸着条件には、還元性ガス、例えば水素、アンモニアなどの存在が含まれ得る。

基板は適当なタイプ及び組成のものでよく、例えば、絶縁性、誘電性、導電性、半導電性等の材料またはそれらの組み合わせであり得る。基板は、例えばその上にデバイスまたは他の構造を有する半導体基板であって、これについて本発明の方法により形成されるPt材料が構成部品または作動部品を形成するものである。基板は、例えばペロブスカイト酸化物または他の成分を含んでもよく、拡散バリアを含んでも良い。拡散バリアは、窒化チタン、窒化タンタル及び窒化チタンアルミニウムからなる群より選択される材料を含む。

白金ソース試薬の蒸発及び輸送は、任意のタイプの液体デリバリーシステム、例えば上記米国特許第5,204,314号、及び1994年7月25日に出願された継続中の



米国特許出願第08/280,143号、及び1996年7月16日に発行された米国特許第5,536,323号、及びPeter S.Kirlin, Robin L.Binder, Robin A.Gardiner, Peter Van Burskirk, Jiming Zhang, and Gregory Staufの名で、「ソース試薬液体デリバリー装置、及びこれを含むCVDシステム」についての継続中の1995年6月7日出願された米国特許出願第08/484,025号により完全に開示された液体デリバリーシステム及び対応する液体デリバリーシステム操作により行い得る。これらの開示は全て参考文献として本明細書に含まれる。

本発明の特徴及び効果を、下記の非制限的实施例により、より完全に説明する。全ての部及びパーセントは、特記しない限り重量基準である。

#### 実施例 1

白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)からなる溶液を有機溶媒(炭化水素、アルコール、エーテル、エステル)に溶解した。この溶液を壁を暖めた反応器に液体デリバリーシステムを用いて輸送し、 $O_2/N_2O$ 混合物中で熱分解して、Pt膜を堆積させた。この膜は、DRAM用途の電極としてまたは続いての反応の触媒表面として使用されうる。

#### 実施例 2

白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)をn-酢酸ブチル及びテトラグリム(25:1)の溶液中に溶解した。この溶液を、 $O_2/N_2O$ 混合物中で、壁を暖めたCVD反応器に市販の液体デリバリーシステムを用いて輸送し、導電性Pt膜を堆積させた。この膜は、マイクロエレクトロニクスの種々の用途において回路または電極として使用されうる。

#### 実施例 3

実施例1及び2の変法において、白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)からなる溶液を、テトラヒドロフラン及びテトラグリム(25:1)の溶液中に溶解した。この溶液を(市販の液体デリバリーシステムを用いて)CVD反応器に輸送して高品質のPt膜を形成した。分解は、Ptソースのきれいな分解を促進するために、 $O_3$ または $O_2/N_2O$ の存在下で行った。

#### 実施例 4

実施例3の変法において、白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)を、*n*-ブチルアセテート及びイソプロパノールの溶液に溶解した。アルコール共反応物の存在がプロトン化された2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンの分解及び遊離を促進する。 $O_3$ または $O_2/N_2O$ の混合物の必要性は、炭素を含まない膜を提供し、製造のためのコンデンサーの薄膜の性質を確保する。

#### 実施例5

白金(IV)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルからなる溶液を、有機溶媒(炭化水素、エーテル、エステル)中に溶解した。この溶液を壁を暖めた反応器に市販の液体デリバリーシステムを用いて輸送し、熱分解して、Pt膜を堆積させた。このアプローチによると、加熱された基板表面への反応物の大量輸送が増加することにより、膜成長速度をより速くすることができた。従って、慣用のバブラーシステムを用いた場合よりも有用性が大きくなる。堆積した白金膜は、DRAMの電極として、導電性物質として、または続いての反応(即ち、ヒドロシリル化、重合または水素化)の触媒表面として使用されうる。

#### 実施例6

実施例5の変法において、白金(IV)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルからなる溶液を、*n*-オクタン(0.25M)のような炭化水素溶媒に溶解し、壁を暖めた反応器に市販の液体デリバリーシステムを用いて輸送した。熱分解によるPt膜の蒸着は、200~300℃の基板温度で、 $O_2/N_2O$ の混合物の存在下で行われた。このアプローチによると、加熱された基板表面への反応物の大量輸送が増加することにより、膜成長速度を速くすることができ、堆積した白金膜は、DRAMの電極として、または続いての反応(即ち、ヒドロシリル化、重合または水素化)の触媒表面として使用されうる。

#### 実施例7

実施例4及び5の変法において、白金(IV)(シクロペンタジエニル)トリメチルを、炭化水素溶媒(0.25M)に溶解し、壁を暖めた反応器に市販の液体デリバリーシステムを用いて輸送した。熱分解によるPt膜電極の蒸着は、500~7

00℃の基板温度で、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>Oの混合物の存在下で行われた。このアプローチによると、加熱された基板表面への反応物の大量輸送が増加することにより、膜成長速度をより早くすることができ、堆積した白金膜は、DRAMの電極としての使用において優れた性能を発揮する。DRAMペロブスカイトコンデンサー膜の完全性は、Pt CVD中の酸化性共反応物（O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O混合物）の存在下で維持された。

#### 実施例 8

白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)からなる溶液をテトラヒドロフラン、i-プロパノール及びテトラグリム（8：2：1）を含む有機溶媒中に溶解した。この溶液を壁を暖めた反応器に液体デリバリーシステムを用いて輸送し、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O混合物と反応させて導電性Pt膜を形成した。この方法の変法において、共反応物（即ちO<sub>3</sub>）を用いて、分解反応及び純粋なPt膜の形成を促進した。このアプローチは、マイクロエレクトロニクスの用途（即ち、DRAM）の導電性回路及び電極を製造するのに使用し得る。

#### 実施例 9

白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)からなる溶液をテトラヒドロフラン及びテトラグリム（10：1）を含む有機溶媒に溶解した。この溶液を壁を暖めた反応器に市販の液体デリバリーシステムを用いて輸送し、H<sub>2</sub>と反応させて純粋な白金膜を形成した。金属表面へのPtの選択的な堆

積を、化学前処理またはプラズマ処理を用いて基板表面の性質を変えた後に行った。観察された選択性は、基板の前処理の後に高められた。この方法において、DRAM及びFRAMの用途のための導電性回路及び電極の選択的形成を行い得る。

#### 実施例 10

実施例 4, 5, 6 の変法において、白金(IV)(シクロペンタジエニル)トリメチルを、低濃度（0.05～0.15 M）の炭化水素溶媒（n-オクタン）に溶解し、壁を暖めた反応器に市販の液体デリバリーシステムを用いて輸送した。熱分解

によるPt膜電極の堆積は、500～700℃の基板温度で、 $O_2/N_2O$ の混合物の存在下で行われた。このアプローチによると、膜成長速度をより遅くすることができ、薄膜（ $\leq 200\text{ nm}$ ）における制御された膜の配向が得られる。堆積した白金膜は、DRAMの電極としての使用において優れた性能を発揮する。DRAMペロブスカイトコンデンサー膜の完全性は、PtCVD中の酸化性共反応物( $O_2/N_2O$ 混合物)の存在下で維持された。

#### 本発明の産業上の利用性

本発明の組成物及び方法は、白金または白金含有薄膜の形成、例えばDRAMデバイスのようなマイクロエレクトロニクスデバイスの製造のための強誘電薄膜基板上の電極を形成するために使用されうる。白金プリカーサーのCVD反応器への液体デリバリー輸送を用いることにより、薄膜構造の高速生産を行い得る。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年9月14日(1998.9.14)

【補正内容】

請求の範囲

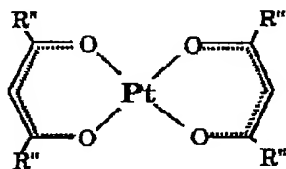
1. (i) 下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A) 次式で表される  $RC_pPt(IV)R'_3$  化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B) 次式で表される  $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii) そのための溶媒

を含み、

(iii) R及び全てのR'がメチルであるとき、溶媒は $CDCl_3$ ではなく；全てのR''がメチルであるとき、溶媒はメタノールでなく、そして全てのR''がトリフルオロメチルであるとき、溶媒は1,2-ジクロロメタンではない

白金ソース試薬液体溶液。

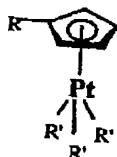
2. 前記溶媒が、炭化水素、エーテル類、アルコール類及びエステル類からなる群より選択される1またはそれ以上の溶媒種を含む請求項1の白金ソース試薬液体溶液

液。

3. 前記白金ソース化合物が、白金(II)ビス(β-ジケトネート)及び白金(IV)(シクロペンタジエニル)テトラキスからなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

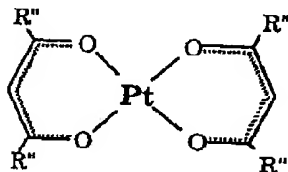
4. (i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表される $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$

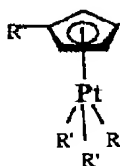


(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)n-ブチルアセテート、テトラグリム、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタンからなる群より選択される溶媒を含む溶媒を含む白金ソース試薬液体溶液。

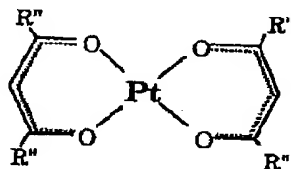
5. (i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

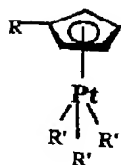
(B)次式で表される $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)n-ブチルアセテート、テトラグリム、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタンからなる群より選択される溶媒を含む溶媒を含む白金ソース試薬液体溶液。

6. 次式：

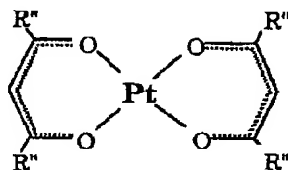


(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R' は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる

群より選択される) で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物から選択される白金ソース化合物；及び

前記化合物の溶媒を含み、R及び全てのR' がメチルであるとき、溶媒は $CDCl_3$ ではない白金ソース試薬液体溶液。

7. 前記白金ソース化合物が、次式：



(式中、R'' は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される) で表される $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$ から選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

8. 前記白金ソース化合物が、

(i)白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)；

(ii)白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)；及び

(iii)白金(IV)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル

からなる群より選択される請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

9. 白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト)及び

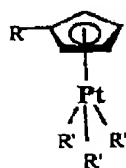


テトラグリム、テトラヒドロフラン及びイソプロパノールからなる群より選択される少なくとも1種類の溶媒種を含む溶媒を含む白金ソース試薬液体溶液。

10. 白金(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)及びn-ブチルアセテート、テトラグリム、テトラヒドロフラン及びイソプロパノールからなる群より選択される少なくとも1種類の溶媒種を含む溶媒を含む白金ソース試薬液体溶液。

11. 白金(II)(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル)及びn-オクタンを含む白金ソース試薬液体溶液。

12. 次式：



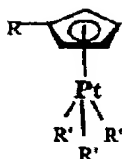
(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)で表される $\text{RC}_p\text{Pt(IV)R}'_3$ 化合物から選択される白金ソース化合物及びその溶媒を含み、溶媒がオクタンである場合は、R及びR'基の全てがメチル基ではない請求項1の白金ソース試薬液体溶液。

13. 酸化性ガスの存在下及び還元性ガスの不存在下での白金の化学蒸着により白金電極が形成された強誘電薄膜コンデンサー構造を含むRAMデバイス。

14. 前記強誘電薄膜コンデンサー構造が、ストロンチウムビスマスタントル酸塩薄膜を含む請求項13のDRAMデバイス。

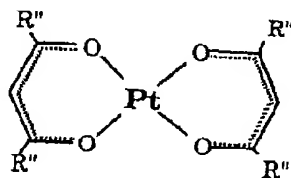
15. (a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $\text{RC}_p\text{Pt(IV)R}'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R' は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表されるPt( $\beta$ -ジケトネート)<sub>2</sub>



(式中、R'' は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)そのための溶媒

を含み、R及び全てのR' がメチルであるとき、溶媒はC D C 1<sub>3</sub>を含まない白金ソース試薬液体溶液を提供すること；

(b)該白金ソース試薬液体溶液を蒸発させて、白金ソース試薬蒸気を生じさせること；

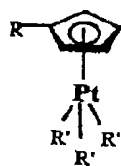
(c)該白金ソース試薬蒸気を化学蒸着反応器に輸送すること；並びに

(d)該化学蒸着反応器中、それに有効な化学蒸着条件下で、白金ソース試薬蒸気からの白金を基板上に堆積させること

を含む化学蒸着反応器中で基板に白金コーティングを形成するための方法。

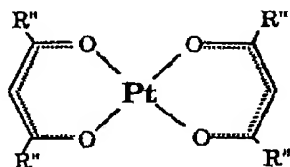
16. (a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表される $Pt(\beta\text{-ジケトネート})_2$



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

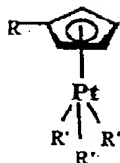
(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供する工程を含み、化学蒸着条件が酸化性ガスの存在を含む、化学蒸着反応器中で基板上に白金コーティングを形成するための方法。

17. 前記酸化性ガスが、酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、酸化窒素( $N_2O$ )またはその混合物からなる群より選択される請求項16記載の方法。

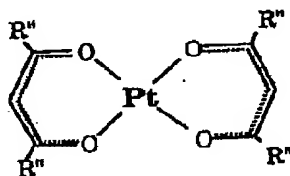
18. (a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表されるPt(β-ジケトネート)<sub>2</sub>



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

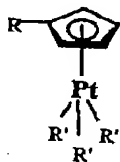
(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供する工程を含み、化学蒸着条件が、還元性ガスの不含有を含む、化学蒸着反応器中で基板上に白金コーティングを形成するための方法。

19. 前記化学蒸着条件が、水素ガスの不含有を含む請求項15記載の方法。

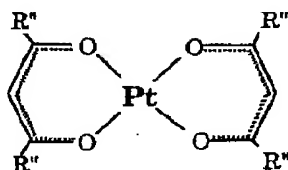
20. (a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表されるRC<sub>p</sub>Pt(IV)R'<sub>3</sub>化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表されるPt( $\beta$ -ジケトネート)<sub>2</sub>



(式中、R''は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

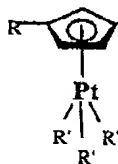
(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供する工程を含み、基板がペロブスカイト酸化

物を含み、化学蒸着条件が、酸化性ガスの存在と水素ガスの不存在を含む、化学蒸着反応器中で基板上に白金コーティングを形成するための方法。

21. (a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種類の白金ソース化合物：

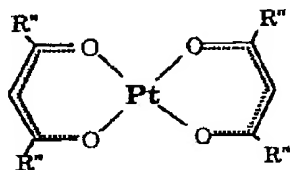
(A)次式で表される $RC_pPt(IV)R'_3$ 化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R'は各々独立にメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

チル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表されるPt( $\beta$ -ジケトネート)<sub>2</sub>



(式中、R'' は各々独立してメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロ*n*-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供する工程を含み、化学蒸着条件が、還元性ガスの存在を含む、化学蒸着反応器中で基板上に白金コーティングを形成するための方法。

2 2. 前記還元性ガスが水素である請求項 2 1 記載の方法。

2 3. 前記還元性ガスがアンモニアである請求項 2 1 記載の方法。

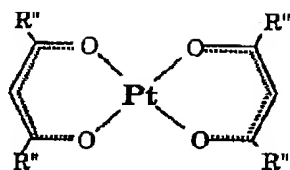
2 4. (a)(i)下記式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種類の白金ソース化合物：

(A)次式で表されるRC<sub>5</sub>Pt(IV)R'<sub>3</sub>化合物：



(式中、Rは水素、メチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルを表し、R' は各々独立にメチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第三ブチル、トリメチルシリル、及びトリメチルシリルメチルからなる群より選択される)；及び

(B)次式で表されるPt( $\beta$ -ジケトネート)<sub>2</sub>



(式中、R'' は各々独立してメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、第三ブチル、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル、及びペルフルオロn-プロピルからなる群より選択される)、並びに

(ii)そのための溶媒

を含む白金ソース試薬液体溶液を提供する工程を含み、基板が拡散バリアを含む、化学蒸着反応器中で基板上に白金コーティングを形成するための方法。

25. 前記拡散バリアが、窒化チタン、窒化タンタル、及び窒化タンタルアルミニウムからなる群より選択される材料を含む請求項24記載の方法。

26. 白金ソース試薬蒸気からの化学蒸着により基板上に白金または白金含有膜を形成するための方法であって、該化学蒸着が、酸化性ガスの存在下及び水素の不存在下で行われる方法。

27. 前記白金ソース試薬蒸気が、有機白金化合物を含む白金ソース試薬液体溶液の蒸発により形成される請求項26記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/12762

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C07F 15/00; C23C 14/26, 16/00; G06F 12/00, 13/00 US CL : 556/136; 395/432; 427/587,593 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 556/136; 395/432; 427/587,593 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) REGISTRY and CA Databases		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHIOU et al., Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon. IV. Steric Factors, as Illustrated by the Adsorption of Planar and Octahedral Metal Acetylacetonates, The Journal of Physical Chemistry, March 15, 1973, Vol. 77, No. 6, pages 809-813, especially 811.	1-3, 7
X	LEWIS et al., Platinum(II) B-Diketonates as Photoactivated Hydrosilation Catalysts. Inorganic Chemistry, 1995, Vol. 34, No. 12, pages 3182-3189, especially page 3183, Figure 2.	1, 3, 7, and 8
A	US 5,403,620 A (KAESZ et al) 04 April 1995, column 9, lines 17-68 through column 11, lines 1-34.	1-12 and 15-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 OCTOBER 1997		Date of mailing of the international search report 27 OCT 1997
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Porfirio Nazario González Telephone No. (703) 308-1235



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/12762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Xue et al., Characterization of (Methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum and Low-Temperature Organometallic Chemical Vapor Deposition of Platinum Metal. Journal of American Chemical Society, 1989, Vol. 111, No. 24, pages 8779-8784, especially page 8780, Figures 1 and 2.	1 and 6
Y, P	Chem. Abstr., Vol. 127, No. 2, 14 July 1997 (Columbus, OH, USA) page 1286, column 2, through page 1287, column 1, the abstract No. 26605s, NAKABAYASHY, M., 'Platinum thin film formation, semiconductor device with it, and its manufacture.' JP 09082666 A2 (Heisei) 28 March 1997 (Japanese).	13-27

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/12762

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/12762

**BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING**

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-12 and 15-27, drawn to a platinum source reagent liquid solution and a CVD process using said solution.

Group II, claim(s) 13 and 14, drawn to a RAM device.

The inventions listed as Groups I and II do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: Pursuant to 37 CFR 1.475(d), the device of Group II can be properly grouped separate from the reagent liquid solution and the CVD process using said solution of Group I.

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H O 1 L 21/8242		H O 1 L 27/10	4 5 1
27/10	4 5 1	C O 7 F 15/00	F
27/108		H O 1 L 27/10	6 5 1
// C O 7 F 15/00			

(72)発明者 キルリン, ピーター, エス.  
 アメリカ合衆国, コネティカット州  
 06801, ベセル, キングスウッド ドライ  
 ブ #72 11

(72)発明者 ポンブリック, ソフィア.  
 アメリカ合衆国, コネティカット州  
 06810, ベセル, トップストーン ドライブ